

## 「HTTR 水素製造システム用水蒸気改質器」のモックアップ試験とその評価

清水 明\*・藤川 卓爾\*\*・村上 信明\*\*・森 英夫\*\*\*

Results of Mock-up Test of “Steam Reformer in HTTR  
Hydrogen Production System” and its Evaluation

SHIMIZU Akira, FUJIKAWA Takuji, MURAKAMI Nobuaki, MORI Hideo

The Japan Atomic Energy Agency started the construction of High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR) in the Oarai Laboratory in 1991. HTTR attained reactor-outlet temperature of 950°C in April 2004 and is now continuing various tests concerning the nuclear reactor and intermediate heat exchanger (IHX). The agency plans to connect this HTTR and hydrogen production system with the steam-reforming method in future.

The mock-up test facility of steam reforming with single reaction tube of 1/30 scale model in capacity was constructed as a separate facility from HTTR. Various tests were performed from 2002 to 2004. This facility produces about 120Nm<sup>3</sup>/h hydrogen in steam reformer using helium gas heated by a 423 kW electric heater. In this mock-up steam reformer, many measuring instruments were set to monitor the temperatures, pressures and flow rates, and the characteristics of heat transfer and steam reforming were recognized.

This paper describes the heat transfer and hydrogen production test results and their evaluation. In particular, structural survey, heat transfer characteristics, strength design and performance estimation for the steam reformer are described.

1. 緒 言<sup>1), 2)</sup>

日本原子力研究開発機構では、1991年から大洗研究所内に高温工学試験研究炉(HTTR: High Temperature Engineering Test Reactor)の建設に着手した。HTTRは2004年4月に原子炉出口冷却材温度950°Cを達成し、現在原子炉と中間熱交換器(IHX)に関する種々の試験を継続中である。この

HTTRには将来水蒸気改質法による「HTTR 水素製造システム」を追設する計画である。

「HTTR 水素製造システム」の中心となる水蒸気改質器の開発に当たって、実機の容量の1/30スケールモデルである実規模単一反応管試験装置を建設し、2002年～2004年に試験を行った。この装置は、1本の反応管からなっており、ヘリウムガスを423kWの電気ヒータで高温に加熱して供給し、メタンガスと水蒸気からなる原料ガスから

\* 大学院工学研究科社会人博士課程

\*\* 工学部機械工学科教授

\*\*\*九州大学大学院工学研究院教授

2008年9月30日受付

約120Nm<sup>3</sup>/hの水素を製造するものである。この装置では、温度、圧力、および流速を測定するために多くの計測器が設置され、熱伝達と水蒸気改質反応の特性を把握した。

本稿では、上記の熱伝達特性試験結果、水素製造試験結果および将来の水蒸気改質器の実機設計に備えて、現時点で筆頭筆者が見直したそれらの評価について述べる。特に、水蒸気改質器の構造検討、熱伝達と強度設計、水蒸気改質器の水素製造性能推定方法について述べる。

## 2. 水蒸気改質器の役割と原理<sup>2), 3)</sup>

### 2.1 水蒸気改質器の役割

水蒸気改質器の役割は、メタンガス主体の天然ガスと水蒸気を混合した原料ガスを加熱し、水蒸気改質反応により、主製品の水素ガス、副産物として二酸化炭素、一酸化炭素等を生成することである。従来は化石燃料の燃焼熱を使って反応熱を供給していたが、高温ガス炉で発生したヘリウムガスの熱エネルギーを使って加熱すると化石燃料が節減できる。本稿では、この方式の水蒸気改質器について述べる。

### 2.2 水蒸気改質器の原理

下記に示す改質反応により、水素が発生する。

水蒸気改質反応：



ただし、この反応は可逆反応であり、正反応と逆反応の速度が等しくなるところで、平衡状態に達する。

「可逆反応が平衡にあるとき、外部から平衡を支配する条件(温度、圧力、濃度)を変化させると、その影響を緩和する方向へ平衡が移動し、新しい平衡状態となる。」これは、ルシャトリエの原理と呼ばれる。これを上記の水蒸気改質反応にあてはめると下記ようになる。

#### (1) 温度の変化

水蒸気改質の正反応は吸熱反応であるので、温度を高くすると影響を緩和する方向、すなわち右向きに平衡が移動する。したがって、温度を上げるとは水素の収量を増やすのに有利になる。

#### (2) 圧力の変化

圧力を加えると気体分子の数が減る方向、すなわち、左向きに平衡が移動する。

#### (3) 濃度の変化

メタンガスの供給量は同じでも、水蒸気の割合(濃度)を増やすと右向きに平衡が移動し、水素の収量が増える。スチーム比(S/C=水蒸気モル数/メタンガスモル数)は実規模単一反応管試験装置の場合は3.5、HTTR水素製造システムの場合は3.6で計画している。

## 3. HTTR 用水蒸気改質器の設計

### 3.1 従来の方式との比較

従来の「化石燃料燃焼システム」に比べて、高温ガス炉と水蒸気改質器を結合した「HTTR 水素製造システム」では化学反応上有利な点と不利な点がある。両者の比較を図1に示す<sup>4)</sup>。

#### (1) 反応温度

原子炉出口ヘリウムガス温度を950℃、加熱用2次ヘリウムガスの水蒸気改質器入口温度を880℃としたため、原料ガスの最高到達温度は800～830℃になる。従来の化石燃料燃焼システムで燃焼ガスを加熱源とした場合は原料ガスの最高到達温度は900～930℃であったので、反応温度が約100℃低くなる。水蒸気改質反応は吸熱反応であることから、ルシャトリエの原理により、メタン収量が下がる。

#### (2) 反応圧力

「化石燃料燃焼システム」では、1～2 MPa程度で水蒸気改質反応を行っていたのに対し、「HTTR 水素製造システム」では、1次ヘリウム の圧力とほぼ等しい4～4.5 MPaの圧力で反応を行なう。水蒸気改質反応はモル数が増加し圧力が増大する反応であることから、ルシャトリエの原

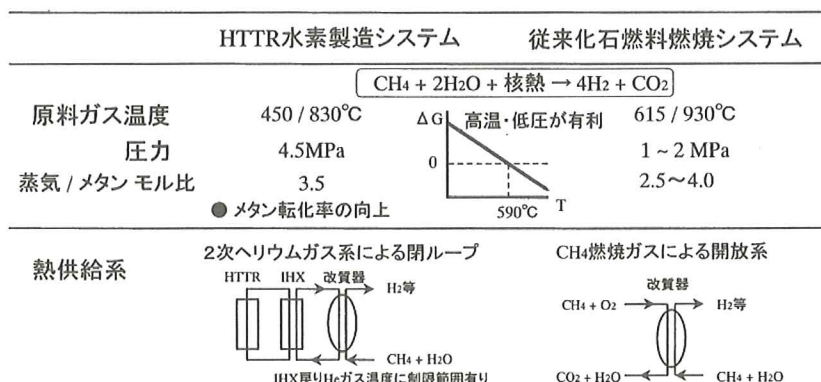


図1 HTTR 水素製造システムと従来の化石燃料燃焼システムの比較

[出典] 宮本喜晟, 小川益郎他: 水素エネルギー研究の現状と高温ガス炉水素製造システムの将来展望, JAERI-Review 2001-006, (2001-3)

表1 一般的な熱交換器との比較

番号	特徴	影響			
		長 所		短 所	
1	高温流体	水素製造量大 平衡定数大	反応速度大	伝熱管の 材料許容応力小	外部放熱により 熱効率小
2	高压流体	熱交容積小	—	容器板厚大	水素製造量少
3	差圧大	漏えい時安全	—	伝熱管肉厚大	—
4	流体間温度差大	熱交換器 容積小	伝熱面積小	伝熱管熱応力大	改質平衡温度低
5	流体(気体)	圧損小	—	熱容量小	熱交容積大
6	ヘリウムガス	腐食なし	—	軽い(体積あたりの熱容量小)	—

理により、低圧力の場合に比べ平衡は逆向きに移動し、不利になる。ただし、圧力を上げると、ガスの比容積が小さくなって、水蒸気改質器の全体容積が小さくなるので実用化の際の設備コスト削減という利点がある。

### (3) 閉ループであるための運転上の制約

加熱ガス系統は貴重なヘリウムガスを放出することはできないので、閉ループを構成している。水蒸気改質器を含む熱利用系がトリップしたときに、急に原子炉を停止すると原子炉内の熱応力の増大を招くので、原子炉を循環するヘリウムガスの温度を徐々に低下させる対策が必要になる。

このように HTTR 水素製造システムにはいくつか不利な点があるが、従来の化石燃料燃焼シ

テムに比べ化石燃料の使用量を約70%まで削減できる長所がある。

「HTTR 水素製造システム」の水蒸気改質器を一般的な熱交換器と比較した場合の特徴とそれが、熱交換器の性能に及ぼす影響を表1に示す。高温の加熱流体を使用するため、伝熱管の許容応力が低くなり、また外部放熱量が多く熱効率は下る。

設計に際し、内外の流体間の温度差を大きくとれば、対数平均温度差が大きくなるため単位伝熱面積当りの伝熱量が増え、熱交換器はコンパクトになるという長所が出てくるが、高温域での温度差が大きいと、原料ガスの最高到達温度が低くなるため、平衡定数が小さくなり、水素製造量が減るという短所がある。すなわち、これらの事項の



多くは、長所と短所を併せ持っており、それらの調和を図った設計が必要となる。

### 3.2 構造の検討

表2に構造あるいは形式の検討結果を示す。他の選択肢として比較したものと最終的に採用したものをまとめた。また、HTTR水素製造システムの水蒸気改質器の構造を図2に示す<sup>5)</sup>。熱交換器の伝熱管形式に関しては、一般的には、多管式が採用される傾向があり、コンパクトにする場合は自動車のラジエタの様なプレート式も採用される。今回の水蒸気改質器に関しては、化学反応用に、ペレット状の触媒が充填された管の採用が必須であり、管内側は凹凸がない反応管とすることを先ず決定した。これにより、触媒ペレットの充填と取り出しに支障がないことを確認済みである。また、水素製造量と触媒の充填量、必要充填高さについては、これまでのメーカの使用実績を参考に決定した。触媒充填層への反応管内壁からの伝熱に関しては、実験式があるので、それを採用して、伝熱性能評価を行うこととした。次に管外流体の流れについては、通常良く使用される切り欠きバッフル板を使用した直交方式ではなく、流速を上げて熱伝達率を大きくするために、軸方向流れの二重管式を採用した。また、単位長あた

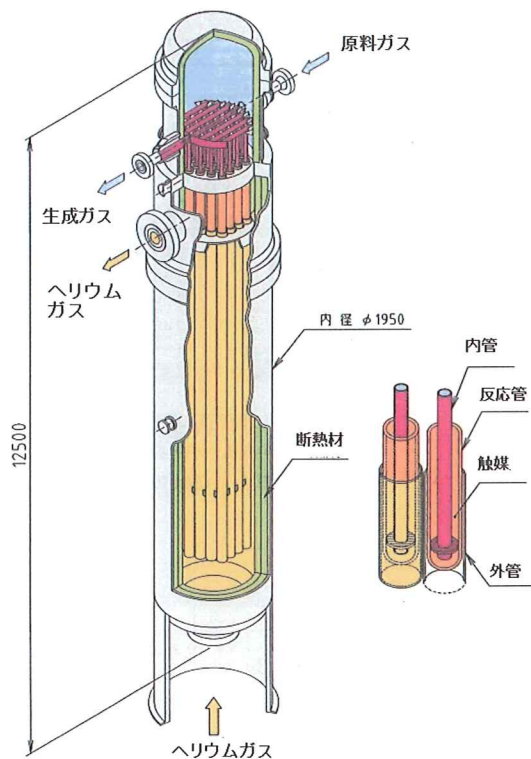


図2 HTTR 水素製造システム水蒸気改質器構造図

[出典] 西原哲夫, 清水明他: HTTR 水素製造システムの系統構成および制御性, 日本原子力学会和文論文誌, Vol. 2, No. 4, (2003-1)他より改訂

表2 構造・形式検討結果

番号	構造あるいは形式	採用	採用した理由	他の選択肢	
1	伝熱管形式	二重管	流速大	多管式	プレート式
2	伝熱管外側形状	フィン付管	伝熱面積大	裸管	
3	伝熱管内側形状	裸管	触媒交換	フィン付管	
4	管形状	直管	外側流速	ヘリカル管	
5	パイヨネット方式	採用	内管からの伝熱効率改善	不採用	
6	充填材 (触媒ペレット)	ニッケル系	水蒸気改質が主	銅-亜鉛系	
7	容器断熱方法	内部断熱	耐圧部温度, 施工性	外部断熱	強制冷却
8	伝熱管材質	ハステロイ Xr	加工性, 許容応力	セラミックス	
9	フィン加工方法	削り出し	熱伝導率大, 材質	押出しロール	埋め込み
10	熱伸び吸収方法	一端固定	熱応力小	両端固定	
11	補償ヒータ	あり	試験設備のみ採用, 実機伝熱模擬	なし	



りの伝熱面積を大きくし、また流れを乱すために反応管の外側はフィン付とすることとした。

さらに反応管の内側に内管を挿入したバイヨネット式として、反応終了後の製品ガスを内管内部に通し、その熱を原料ガスの加熱に使うことによって、熱効率の向上を図っている。

従来の天然ガス改質法の場合、燃焼器の直後に改質器を置き、そこでは900～930℃という高温で一酸化炭素を生成物とする改質反応を主体に化学反応を行わせ、次に温度を下げてから銅—亜鉛系触媒を充填したシフトコンバータと呼ばれる反応器で一酸化炭素を使って水蒸気を還元し水素製造量を増やすシステムを採用する例が多いが、今回の水蒸気改質器では、システムの単純化を図るため、反応管には、ニッケル系の触媒のみを充填し、改質反応とシフト反応を同時に行うことにした。

伝熱管の材質としては、金属材料、黒鉛材料、セラミックスなどいくつかの候補が考えられる。黒鉛材料は高温で水蒸気と反応するために減肉、破壊が考えられる。セラミックスは熱伝導率が低く加工性が悪いなどの欠点がある。結局、消去法で、熱伝導率の高い金属材料を選定する結果となった。材質はハステロイ Xr とするが、実規模単一反応管試験装置の水蒸気改質器の反応管には、高圧ガス保安法の唯一の認定材料であり、特認申請の必要がない NCH800HTF (インコロイ 800H) を使用した。高温強度に若干の相違はあるが、化学反応、伝熱特性はほぼ同一で、実験の有意性には問題はない。

反応管の外側形状に関しては、単位長あたりの伝熱面積を増やすためにフィン加工をすることにした。一般的には、放熱器などに使われるハイフィン<sup>5)</sup>は、アルミあるいは銅管をロール機によって押し出して作ることもできるが、本水蒸気改質器の反応管は800℃を超える高温になるため、アルミ、銅などの素材は強度的に使用できない。また芯管の外側に溝を切り込みこれにフィンを埋め込む方法もあるが、この構造は温度的には350℃程度が限界であり、加工費が割高になる欠点がある。反応管の外側流体は軸方向流れであるため、ハイ

フィンにした場合はフィン底で流体が滞留し性能が低下する。伝熱性能からローフィンで充分であるので、他のフィン加工方法に比べコストが安く、また加工精度が良い削り出し方式で、フィン加工をすることとした<sup>2)</sup>。

停止時と運転時の温度差が大きく、熱伸びの吸収が必要となる反応管の熱伸び吸収については、低温域である上部を固定し、下部は熱伸びを自由とすることによって、熱応力の低減を図った。

### 3.3 熱伝達計算式

水蒸気改質器の設計計算に使用する熱伝達の計算式は以下の通りである。

#### 3.3.1 管外熱伝達式

管外流体はヘリウムガスであり、直交フィンチューブを用いた環状流路における Knudsen の熱伝達率<sup>6)</sup>の式を適用する。

#### 3.3.2 管内熱伝達式

触媒充填層の熱伝達式は、単管状の充填層の熱伝達を示す八木・国井の式<sup>7)</sup>を使用し、充填層が環状になっていることを考慮して、等価径を用いて評価する。概略は下記の通りである。

記号

- $D_p$ : 粒子粒径 [m]
- $D_i$ : 充填層の等価径 [m]
- $P_r$ : プラントル数 [—]
- $R_e$ : レイノルズ数 [—]
- $\alpha_i$ : 反応管内壁のふく射、伝導を考慮した総括熱伝達率 [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]
- $\beta$ : 粒子中心距離平均値/粒子粒径 [—]
- $\lambda_c$ : 流れと直角方向(半径方向)の充填層有効熱伝導率 [ $W/(m \cdot K)$ ]
- $\lambda_{cs}$ : 流体静止時における充填層有効熱伝導率 [ $W/(m \cdot K)$ ]
- $\lambda_g$ : 流体の熱伝導率 [ $W/(m \cdot K)$ ]
- $\lambda_s$ : 固体(触媒)の熱伝導率 [ $W/(m \cdot K)$ ]

$\phi$ : 横方向流れ係数(充填層横方向重量速度/流れ方向重量速度)[-]

- (1) 流動時の充填層有効熱伝導率  $\lambda_e$

$$\lambda_e/\lambda_g = \lambda_{es}/\lambda_g + (\phi\beta) \cdot P_r \cdot R_e \quad (3.1)$$

ただし,  $\phi\beta$  は形状により次式より算出する。

$$\phi\beta = -0.6538(D_p/D_t) + 0.176 \quad \text{文献}^{7)} \text{第4図}$$

シリンダ状充填物の近似式

$$\phi\beta = -0.3618(D_p/D_t) + 0.1301 \quad \text{文献}^{7)} \text{第4図}$$

球状充填物の近似式

- (2) 充填層壁におけるふく射, 熱伝導も考慮した総括熱伝達率  $\alpha_t$

$$\alpha_t = [(D_p/D_t) \cdot (\lambda_e/\lambda_g) \cdot (a_{21} + \Phi/y)] \cdot (\lambda_g/D_p) \quad (3.2)$$

ただし,  $(a_{21} + \Phi/y)$  は触媒層の寸法物性, 流体流速, 粘性より算出した係数である。

### 3.3.3 熱貫流率(熱通過率)

外面のフィン は削り出して製作するので, 単一管フィンチューブの式<sup>8)</sup>を適用し, 管外の熱伝達率, 管内の熱伝達率, 伝熱管の熱伝導率, 管内径, 管外表面積などから, 伝熱管の熱貫流率を算出する。

### 3.3.4 伝熱面積の計算

ヘリウムガスの入口出口温度, 流量から交換熱量を出し, 交換熱量を熱貫流率と対数平均温度差で割ることにより, 伝熱面積, 伝熱管長さを算出する。

## 3.4 寸法の最適化

前項で述べた手順で熱交換器の形式と構造がほぼ決定されたので, 次に寸法の最適化につき検討

する。表3に各部の寸法決定の要因と, 決定された寸法が熱交換器の性能に与える影響をまとめた。伝熱管(反応管)の内径は触媒容積( $\text{m}^3$ )と水素生成量( $\text{Nm}^3/\text{h}$ )との比の値(一般には $2000 \sim 4000 \text{h}^{-1}$ で今回は $2900 \text{h}^{-1}$ , 触媒ペレット径/触媒層の幅の値が0.2以下)など性能を発揮するための条件から反応管の内径を127.8mmと決定した。また, フィン底で計算される伝熱管肉厚については, 通常時の差圧に対する長時間のクリープ強度ならびに, 原料ガスがトリップして, 伝熱管に2次ヘリウムの全圧約4MPaがかかった場合の短時間の耐久性も考慮して10mmと決定した。

## 4. 実規模単一反応管試験装置の設計

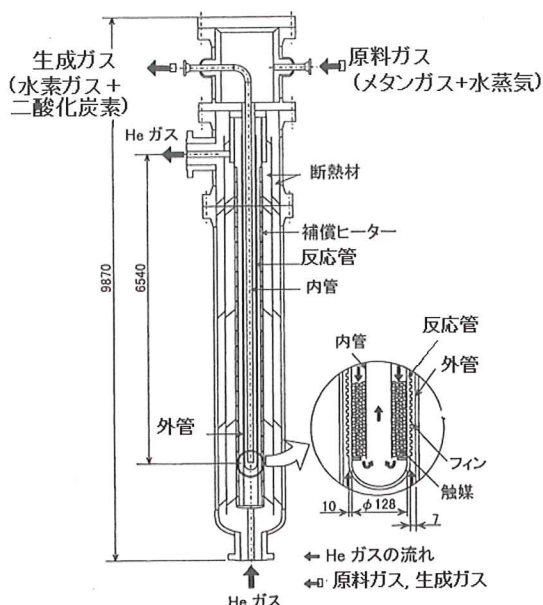
実規模単一反応管試験装置の設置目的はHTTR水素製造システムの製作設計, 安全審査, 設工認に必要なデータの取得, 技術の開発, 解析コードの検証等である。HTTR水素製造システム用の水蒸気改質器の約1/30の容量のスケールモデルとした。

概略構造を図3に示す。流れの状況を模擬するために, 反応管(伝熱管)の直径と長さはHTTR水素製造システム用のものをできるだけ模擬し, 本数のみ37本を1本とした。

HTTR水素製造システムの水蒸気改質器の反応管は37本配置され, 隣り合った反応管の温度はほぼ同一温度になるので, 水平方向(半径方向)の熱移動は少ないと考えられる。実規模単一反応管試験装置は反応管の本数が1本であるので, 周囲に断熱材を配置しても, 反応管から周囲への放熱が大きく実機の模擬ができないので, 周囲に電気加

表3 寸法決定の要因とその影響

番号	寸 法	要 因	影 響	
1	伝熱管直径	触媒交換	触媒量	伝熱面積
2	伝熱管肉厚	通常時差圧	事故時耐久性	熱貫流率
3	伝熱管長さ	熱貫流率	伝熱面積	圧力損失
4	フィン高さ	製作性, 加工費	熱効率	谷底流速
5	流路隙間寸法	製作性	熱伝達率	圧力損失
6	断熱材厚さ	内部温度	放熱量, 熱効率	容器設計温度



水蒸気改質器の構造。

図3 実規模単一反応管試験装置構造図

〔出典〕清水明，大橋弘史他：HTTR 水素製造システム実規模単一反応管試験装置の熱交換器の伝熱性能評価結果（受託研究），JAERI-Tech 2005-031，（2005-1）

熱式の補償ヒータを配置し，その温度を同じ高さにおけるヘリウムガスと同じ温度にするように電気入力を制御することにより，外管内を流れるヘリウムガスから周囲への放熱量をなくすように計画した。

## 5. 実規模単一反応管試験装置の試験結果

### 5.1 試験の実績

実規模単一反応管試験装置は図4に示のように2001年度に完成し，2002年1月に総合機能試験を実施して $120\text{Nm}^3/\text{h}$ の水素製造を達成した。また，2002年3月に開始した第1回運転試験から2004年12月に終了した第7回運転試験において，水蒸気改質器をはじめ，各種の熱交換器に関する運転データを取得した。水蒸気改質器の性能試験は，主として機能試験，第3回試験，第4回試験において実施した。

### 5.2 計測項目

試験の計測項目は，表4に示すとおりである。

ヘリウムガスに関しては流量，入口および出口圧力，ならびに入口および出口温度，途中の温度を計測した。

また原料ガスは反応器内部で化学変化を起こすので，入口のメタンガス供給流量，水蒸気供給流量を計測し，反応前後の成分変化を測るために原料ガスと生成ガス系に取り付けられたガスクロマトグラフで成分を計測した。原料ガスの成分は，蒸気と混合前の成分で天然ガスの成分を示す。また生成ガスの成分は蒸気を凝縮して分離後のものである。圧力に関しては入口および出口圧力，入口から出口までの圧力損失を計測した。

温度に関しては，水蒸気改質器の内部の温度分

	2001年度			2002年度				2003年度				2004年度			
	4～9月	10～12月	1～3月	4～6月	7～9月	10～12月	1～3月	4～6月	7～9月	10～12月	1～3月	4～6月	7～9月	10～12月	1～3月
1. 製作	■	■													
2. 機能試験			機能試験*												
3. 運転・試験			第1回	第2回	第3回*			第4回*	第5回			第6回	第7回		

（註） \* 改質器特性試験は上記のうち，機能試験，第3回試験，第4回試験にて実施した。

図4 実規模単一反応管試験装置運転試験スケジュール



表4 水蒸気改質器計測項目

項 目	場 所	ヘリウムガス	原料ガス 生成ガス	内 管 内 製 品 ガス	伝 熱 管 , 補 償 ヒ ー タ
圧 力	入口	○	○		
	出口	○	○		
	出入口差圧		○		
入 口 流 量	ヘリウムガス	○			
	メタンガス		○		
	水蒸気		○		
成 分 濃 度	入口		○		
	出口		○		
温 度	入口	○	○		
	出口	○	○		
	軸方向5点	○	○	○4点	○
補償ヒータ 電 力 値					○

表5 熱貫流率の算出法(計算値と実測値)

	計 算 値	実 測 値
計測値	外部流体の平均温度, 圧力, 流量 内部流体の平均温度, 圧力, 流量	外部流体出入口温度差, 圧力, 流量, 比熱 内部流体出入口温度差, 圧力, 流量, 比熱
固定値	流路の形状, 断面積 伝熱管の熱伝導率( $\lambda$ ), 厚み(t)	伝熱面積(S)
計算値	管内外流体の物性(比重, 熱伝導率, 動粘性 係数, プラントル数) 管内外流速, 管内外レイノルズ数 管外熱伝達率( $\alpha_1$ ) 管内熱伝達率( $\alpha_2$ )	管外流体の出入口エンタルピー差 伝熱管を通しての伝熱量(Q) 対数平均温度差( $\Delta T$ )
熱貫流率(K)	$K = 1 / (1/\alpha_1 + t/\lambda + 1/\alpha_2)$	$K = Q / (\Delta T \cdot S)$

布を詳細に知り詳細な性能評価を行えるように、軸方向に5点、半径方向に6点の温度計測点を配置した<sup>9)</sup>。

### 5.3 計測データの処理方法(伝熱関係)

熱貫流率は次の2種類を求め、それらの比較をした。

第1の方法は、文献上に示された熱伝達率計算式を使用して求める方法である。表5の左列に示すように、内外両流体の温度と圧力から、熱伝導率、動粘性係数、比重が決まり、流量と流路断面積から流速とレイノルズ数が決まり、文献上に示された熱伝達率計算式を使用して壁面の熱伝達

率が計算できる。外面と内面の熱伝達率と伝熱管の熱伝導率から熱貫流率の計算値が求まる。

第2の方法は、表5の右列に示す様に、試験で得られた温度、流量等の実測値と流体の比熱のデータから伝熱管通過熱量を求め、それを内外流体の対数平均温度差と実伝熱面積の積で割って熱伝達率の実測値(以下「伝熱試験に基づく実測値」あるいは単に「実測値」と呼ぶ)を求める方法である。

伝熱部を一体とした評価を行う際には、反応前後のガス分析計の成分濃度と入口流量を使って、水素製造量等の生成ガス製造量と、化学反応に必要な熱量を計算する。

外部への放熱量はヘリウムガスの与熱量、補償ヒータの入熱量、内管の与熱量の和から、原料ガスのエンタルピー上昇に要する熱量と化学反応に必要な熱量を差し引いて算出した。

反応管を通過する熱量は、ヘリウムガスの与熱量と補償ヒータの入熱量の和から、外部への放熱量を差し引いて算出した。

反応管を通過する熱量を伝熱面積と対数平均温度差で割って、熱貫流率の実測値を求める。

水蒸気改質器は、図5に示すように伝熱部が軸方向に4セクションに分割されている。そこで、熱交換器全体、伝熱測定部全体、セクション毎(熱電対設置点を区切りとして伝熱部を4分割し低温部から順にセクションⅠ～Ⅳとする)の熱収支と熱貫流率をそれぞれ個別に計算した。セクション毎のガス組成変化の計測は行っていないので、セクション毎の化学反応に必要な熱量は算出できない。そこで、セクション毎の原料ガス受熱量から、温度上昇に必要な熱量を差し引いた残りの熱量の比を使用して、全体の化学反応熱量から、比例配分でセクション毎の化学反応に使用された熱量を算出した。また、セクション毎の、ヘリウムガス、原料ガス、内管内を戻る製品ガス温度変化とそれぞれの比熱を掛け合わせることで交換熱量を算出する。

最後に、熱貫流率の実測値と計算値を比較する。

## 5.4 試験結果

### 5.4.1 温度分布

2002年11月28日の水素製造試験時の水蒸気改質器内の温度分布の計測結果を図6に示す。原料ガス入口部(測定点①)における管内外流体の温度差は137℃(ヘリウムガス615℃-原料ガス478℃)、原料ガス出口部(測定点⑤)における管内外流体の温度差は102℃(同857℃-755℃)である。ところが、中間部での温度差は、測定点②で71℃(同662℃-591℃)、測定点③で82℃(同738℃-656℃)、測定点④で89℃(同817℃-728℃)となっている。すなわち、図7に示すように温度差は両端で大きく中間部で小さい、いわば鼓型の分布をしている。

通常の熱交換器では、中間部の温度差は図8に例示するように、入口部と出口部の温度差の中間の値をとり、入口部から出口部にかけて単調に変化する。

水蒸気改質器の中間部で温度差が小さくなる原因は、次のように考えられる。

(1) 水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、加熱ガス(外側のヘリウムガスと内側の生成ガス)から伝熱によって伝わる熱量の一部が原料ガスに吸収される。この反応は温度が高いほど活発に行われ

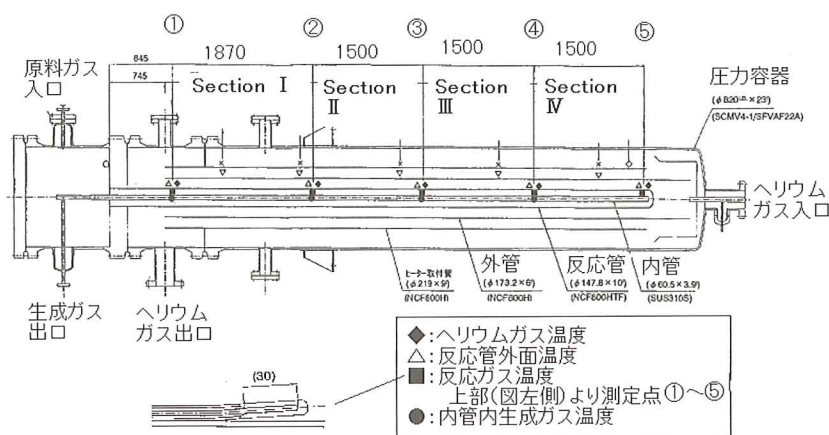


図5 温度測定点およびセクション分割

[出典] : 稲垣嘉之, 大内義弘, 藤崎勝夫他: HTTR 水素製造システムの炉外開発, 水蒸気改質器の構造と製作上の技術課題(受託研究), JAERI-Tech 99-074, (1999-10)より改訂

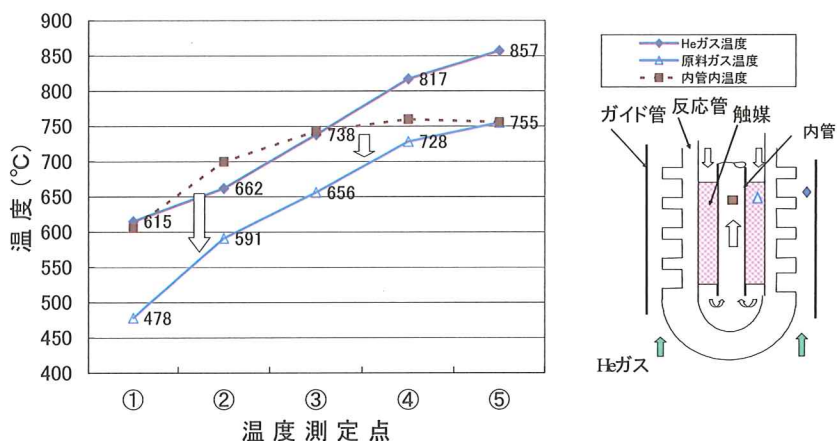


図6 定格運転における水蒸気改質器内の両流体の温度分布実績図  
(内管内の製品ガス温度も含む) (2002年11月28日)

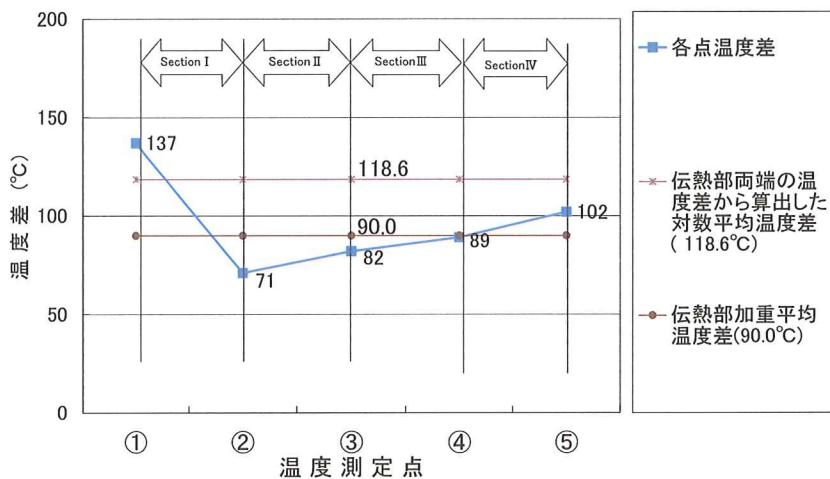


図7 各伝熱測定点における温度差分布図(2002年11月28日)

るため、原料ガスの入口直後のセクションⅠではあまり活発でなく、受熱量のうち化学反応に使われる熱量に比べ、原料ガスの温度上昇に使われる熱量の割合が他のセクションに比べて大きく、原料ガスの温度上昇が大きい。

(2) 熱交換器はバイヨネット型で、生成ガスの熱を原料ガスの加熱に利用しているが、内管内の生成ガスと充填層内の原料ガスの温度差は測定点①から⑤にかけて減少しており、内管内の生成ガスから原料ガスへの回収熱量は、セクションⅠが最高で、セクションⅣが最低となる。

上記(1)と(2)の双方によって、セクションⅠにお

ける原料ガスの温度上昇が他のセクションよりも大きくなり温度差の軸方向分布が鼓型となる。

#### 5.4.2 水素製造量

機能試験、第3回試験、第4回試験において、原料ガス流量、スチーム比(S/C=水蒸気モル数/メタンガスモル数)、原料ガス圧力などを変えて試験を実施した。図9にそれぞれの試験での水素製造量を示す。定格運転は、メタンガス供給量12 g/s、水蒸気供給量47 g/s、原料ガス圧力4.22MPa、ヘリウムガス入口温度880°Cのときで、2002年11月28日に行ったC-3試験がこれに該当する。そ



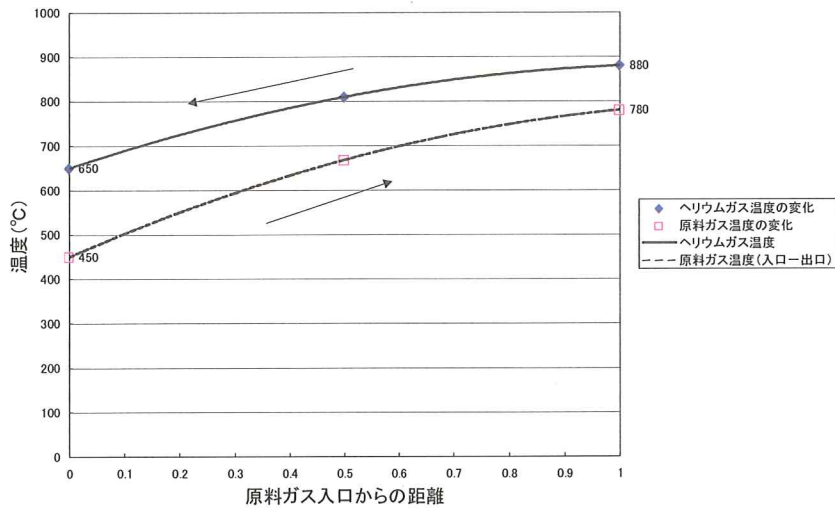


図8 向流型熱交換器における両流体の温度分布計画図

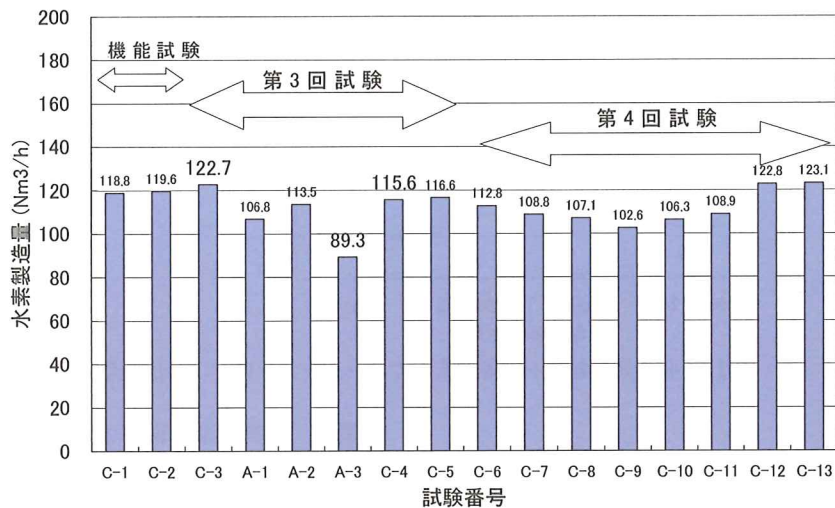


図9 水素製造試験結果

の試験での水素ガス製造量実測値は122.7Nm³/hで、基本設計条件の通常運転時の製造量計画値120 Nm³/h とほぼ一致した。

## 6. 伝熱量の計算

### 6.1 各セクション毎の伝熱量と反応熱の計算

図10に示すように各セクションにおけるヘリウムガス(反応管の外側)と生成ガス(内管の内側)の

温度低下量よりこれらのガスの放熱量を求め、これが原料ガスの受熱量と等しいとする。これから原料ガスの温度上昇に使われた熱量を差し引くことにより、化学反応に使用された熱量を計算した。ただし、本図では、議論を単純化するために、外部が完全に断熱され、外部放熱量がない場合を例示しているが、実際は周囲の断熱材は完全断熱ではなく、各セクション毎の外部放熱量から補償ヒータの入熱量を差し引いた分だけヘリウムが熱を奪われたとして、ヘリウムガスの与熱量の補正

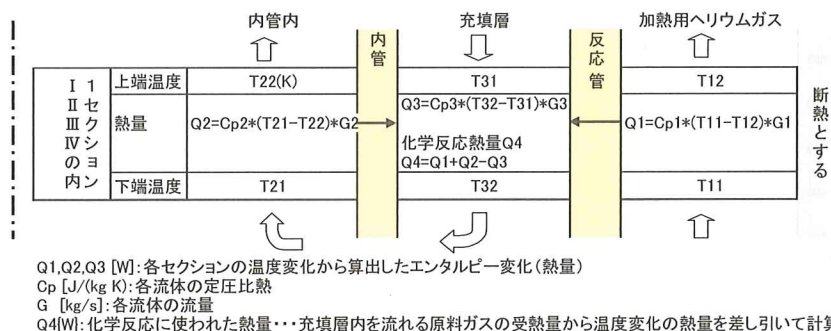


図10 各セクションにおける熱の移動量と化学反応熱量の計算

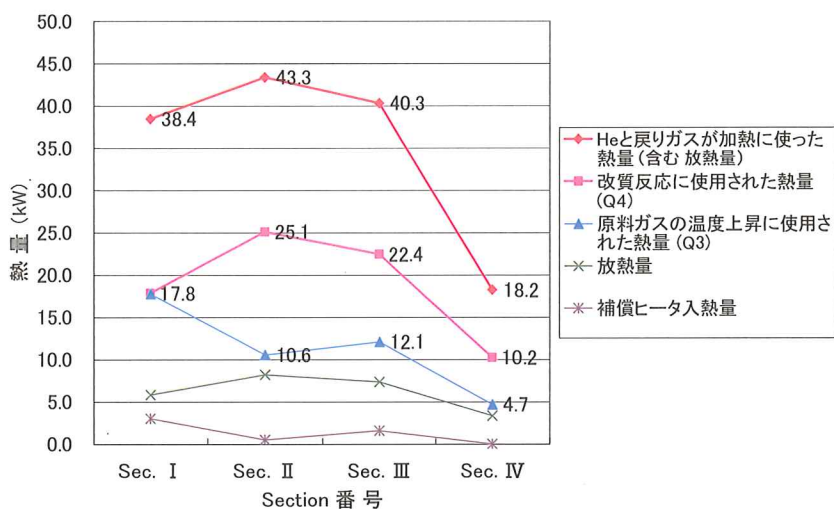


図11 水蒸気改質器：定格運転での各セクションにおける伝熱量

を行った。

各セクション毎の伝熱量を図11に示す。

セクション I では原料ガスの温度上昇に使われた熱量が他のセクションに比べて大きく、セクション I では原料ガスの受熱量のうち、約 1/2 が改質反応に残りが温度上昇に使用されたことがわかる。セクション II ~ IV においては、反応の温度が上昇したため、反応が活性化し、反応速度が上がり、改質反応に使用された熱量が受熱量の約 2/3 を占めている。

## 6.2 熱貫流率

### 6.2.1 計算値

水蒸気改質器の伝熱計算では、設計時は下記の

手順で、熱貫流率を計算する。また試験結果の評価時は流量、温度、圧力の計測結果を代入して再計算を行なう。下記の具体的数値は2002年11月28日の定格運転での試験計測値を使って再計算後の値である。

- (1) ヘリウムガスの入口温度と出口温度、流量を決定する。
- (2) 熱交換量を計算する。
- (3) 原料ガスの入口温度、反応管出口温度を決める。
- (4) 反応管出口温度での、化学平衡計算を行い反応後のガス成分比を求める。反応前後のガスの生成熱の差を計算し、化学反応に必要な熱量 (kJ/mol) が算出できる。

- (5) 熱交換量を反応管入口から出口までのエンタルピー上昇値(kJ/mol)と化学反応熱量(kJ/mol)を合計したもので割り、原料ガスの供給量(モル数,あるいは重量流量)を決める。

2002年11月28日の定格条件の試験結果評価の際は,流量計で計測したメタンガス流量12 g/s,水蒸気流量47 g/sを使って以下の計算を進めた。

- (6) 反応管の周囲に配置される補償ヒータの入熱や放熱量,内管の中を流れる製品ガスから,原料ガスへの伝熱量などの補正を行い反応管を通しての伝熱量を求める。
- (7) 管外ヘリウムガスの流量から流速を計算し,Re 数, Nu 数, 管外熱伝達率  $\alpha_o$  を求める。  
上記定格条件では Re 数は8,242, Nu 数は60.3, 管外熱伝達率  $\alpha_o$  は2,324W/m<sup>2</sup>K となる。
- (8) 管内原料ガスの物性と触媒ペレットの形状,流量,流速から充填層の熱伝達式を使って管内の熱伝達率  $\alpha_i$  を求める。触媒ペレットが5 mmの円柱の場合,上記定格条件では,Re 数が519,横方向流れ係数  $\phi\beta$  が0.127, 充填層有効熱伝導率が11.1W/mK, 管内熱伝達率  $\alpha_i$  は542W/m<sup>2</sup>K となった。
- (9) 反応管内外の熱伝達率と伝熱管の形状(外径,内径,フィン高さ等)から反応管を通しての熱貫流率を求める。  
上記定格運転における運転温度圧力条件で,熱貫流率計算値は142W/m<sup>2</sup>K であった。

### 6.2.2 実測値

原料ガス入口部と出口部の管内外温度差から単純に求めた伝熱部対数平均温度差は118.6℃となる。伝熱量を伝熱面積と対数平均温度差で割って求めた熱貫流率実測値は114.6W/m<sup>2</sup>K となる。

### 6.2.3 計算値と実測値の比較

実測値は計算値に比べて,約20%小さい値となっている。これは,5.4.1項で述べたように水蒸気改質器の器内の温度分布が通常の熱交換器と異なって鼓型になっているため,出入口部の温

度差から単純に求めた対数平均温度差は実際の平均温度差より高目の値を与えることによる。

### 6.2.4 加重平均温度差の導入

極力,温度差の分布状態の実情に合わせるために,伝熱管の各セクション毎の対数平均温度差をとり,これに各セクションの長さを乗じたものの和を採り,全体の長さで除した加重平均温度差を導入することにした。

セクション毎の対数平均温度差はセクション I ~ IV についてそれぞれ,100.4℃, 76.4℃, 85.5℃, 95.4℃となり,それらに各セクション長さを掛けて伝熱部全体の加重平均を採った加重平均温度差を計算すると90.0℃となる。この加重平均温度差は出入口部の温度差から単純に求めた対数平均温度差118.6℃の約76%になる。

### 6.2.5 加重平均温度差による熱貫流率実測値

上記で求めた加重平均温度差を使って算出した熱貫流率の実測値は150.9W/m<sup>2</sup>K となる。計算値に比べて約6%大きい,ほぼ実情に即した値を与えるものと考えられる。

2002年1月より2004年12月に機能試験と7回の本試験運転を行った。その期間で実施した種々の試験条件のデータからメタンガス供給量が12 g/sの定格試験条件の試験を選定し,6.2.3項で述べた方法で,対数平均温度差で割った熱貫流率実測値を求めこれを計算値と比較したものを,図12の■印で示す。実測値は計算値の58~88%の値で

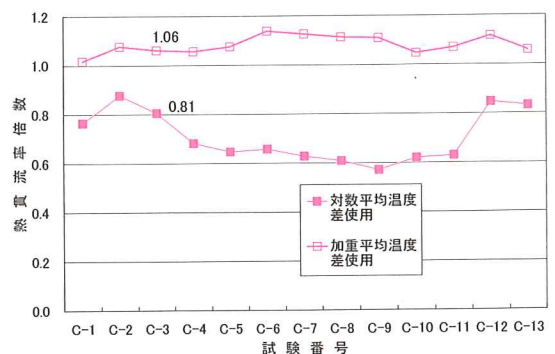


図12 水熱貫流率比較(実測値/計算値)



あった。これに対し、6.2.4項で述べた加重平均温度差を使って計算した熱貫流率実測値を図12の□印で示す。全データで計算値に比べ1.02～1.14倍の高い値を示した。2002年11月28日の定格運転(試験番号C-3)では1.06倍であった。

熱貫流率実測値が計算値より約6%大きかった原因として考えられるのは、熱貫流率計算値の算出過程において管内の汚れ係数を文献値の $0.000172\text{m}^2\text{K/W}$ として考慮していることが考えられる。試験実施時期は本熱交換器使用開始後間もないため、汚れ係数を考慮する必要がなく、汚れを0とすると約7%程度の性能改善があることになり実測値とほぼ一致する。

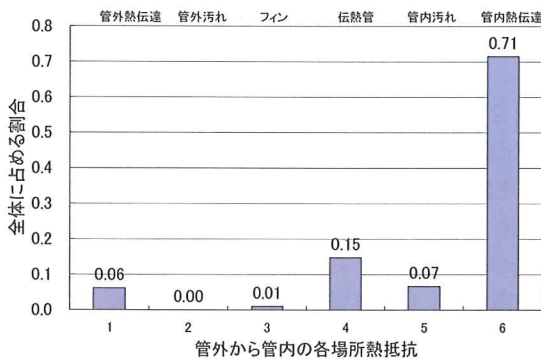


図13 水蒸気改質器各場所の熱抵抗値

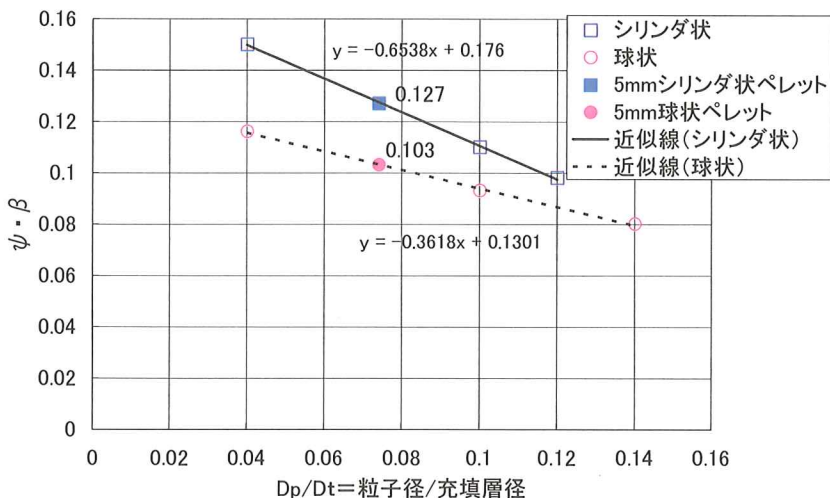


図14 触媒ペレットの形状の横方向流れ係数に与える影響

## 6.2.6 管外熱伝達率、管内熱伝達率が熱貫流率に与える影響

伝熱管の熱貫流率に関して、管外熱伝達率、フィン、伝熱管内部熱伝導率、汚れ、管内熱伝達率を、熱抵抗の値に換算して、それぞれの要素が占める割合を図13に示す。管外はフィンが付いているため、伝熱面積が管内に比べ約2.7倍であること、および管外熱伝達率は管内の約4.8倍あることから、熱伝達率の逆数である熱抵抗値は逆に管内が大きく伝熱管全体の熱抵抗値の約70%を占め、管内熱伝達率の改善が熱貫流率の改善に寄与することがわかる。

## 6.2.7 ペレットの形状が伝熱性能に及ぼす影響

2002年11月28日の試験など大部分の試験では、直径と長さが3/16inch(ほぼ5mm)の円柱状(シリンダ状)の触媒ペレットを使用した試験を実施した。それに対し、2004年11月15日には、直径5mmの球状の触媒ペレットを使用して試験を実施した。

熱貫流率実測値は、前述の表5の右列の方法で算出して、シリンダ状のペレットでは定格条件で $150.9\text{W/m}^2\text{K}$ 、球状ペレットでは同条件で約92%の $138.7\text{W/m}^2\text{K}$ という結果を得た。

一方、3.3.2項で述べた文献<sup>7)</sup>に従って熱伝

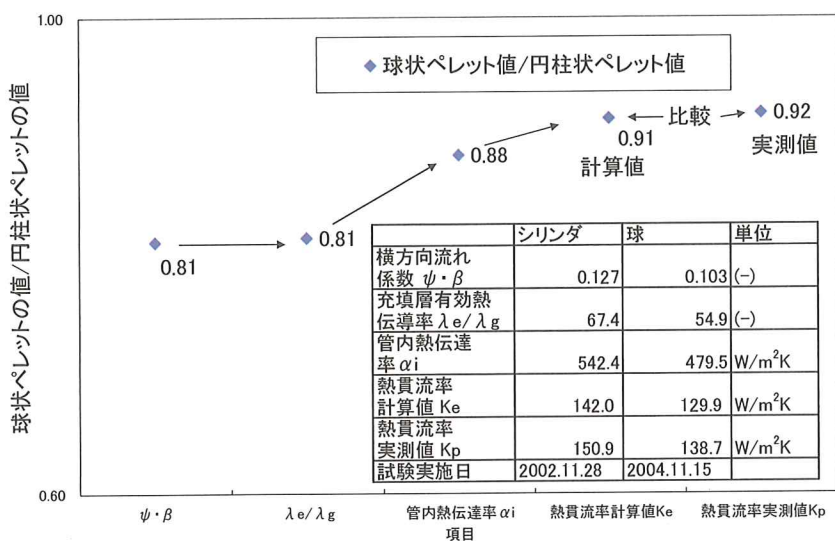


図15 水蒸気改質器の触媒ペレットの形状と熱伝達との関係

達率を計算すると、「横方向の流れ係数 $\psi$ 」と「粒子中心距離平均値/粒子粒径 $=\beta$ 」の積は、図14に示すように球状ペレットの場合はシリンダ状のペレットの約81%である。これはシリンダ状ペレットの方が流れを乱す効果が大きく横方向の流れが大きいことを表している。これをベースに順次計算すると、球状ペレットはシリンダ状ペレットに比べ、図15の様に流動時の充填層有効熱伝導率は約81%、反応管内壁のふく射、伝導を考慮した総括熱伝達率は約88%、熱貫流率計算値は約91%になった。

熱貫流率実測値における球状とシリンダ状の比92%は、熱貫流率計算値における球状とシリンダ状の比91%とほぼ一致した。このことにより文献<sup>7)</sup>のペレットの径と反応管径の比から横方向流れ係数を求める式を使用して、本水蒸気改質器の伝熱計算をすることの妥当性が確認できた。

伝熱性能の面では、シリンダ状ペレットが優れているが、一方、流動時の衝突による割れを起こしにくいという面では球状ペレットが優れており、それぞれ一長一短がある。

## 7. 水素製造量

### 7.1 化学平衡時の水素製造量の求め方

2.2項で述べたように、水蒸気改質反応は可逆反応であるので、水蒸気改質器で製造される水素の量は、温度、圧力、S/C比によって変わる。一例として、図16に、圧力4MPaにおいて、メタンガスとその2倍のモル数の水蒸気(S/C=2)を反応させたときの温度と生成ガスの成分の関係を示す<sup>10)</sup>。実規模単一反応管試験装置の改質温度(原料ガスの最終温度)は約780℃であり、S/C=2ではメタン転化率(反応したメタン量/入口におけるメタン量)が約42%に留まるので、メタン転化率を向上するために水蒸気の供給量を増大して、S/C=3.5とした。S/C=3.5とすると炭素の析出による触媒の劣化が防止できるというメリットもある。

可逆反応の進展度合いを表すために、反応式の右辺の物質の分圧の積と左辺の物質の分圧の積の比を用いる。この値は圧平衡定数と呼ばれ、温度の関数となる。水蒸気改質反応と一酸化炭素と二酸化炭素のシフト反応の2つの反応式の平衡定数

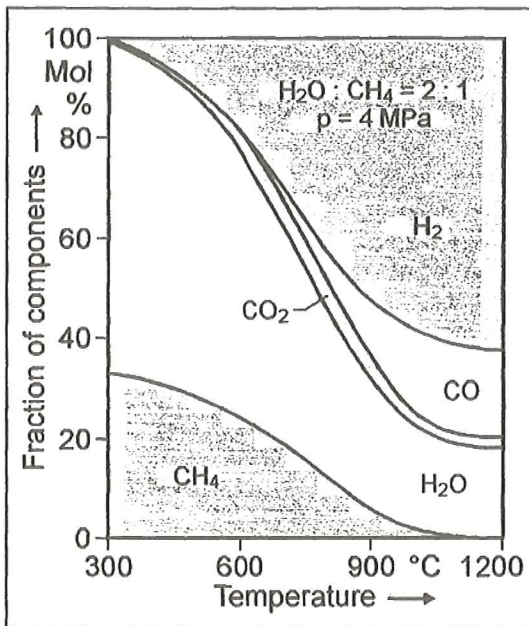
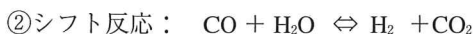
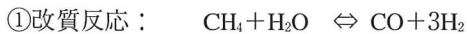


図16 圧力 4 MPa における水蒸気改質反応

[出典] : IAEA-TECDOC-1085: Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power, International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria)

は次のようになる。



反応前のメタンガスのモル数を 1 モルとし、水蒸気のモル数を  $Sc$  モルとする。この  $Sc$  の値は  $S/C$  比と同じとなる。反応後のメタン転化量を  $x$  モル、二酸化炭素生成量を  $y$  モルとする。全圧を  $P[\text{MPa}]$ 、メタンガスの分圧を  $P_1[\text{MPa}]$ 、水蒸気分圧を  $P_2[\text{MPa}]$ 、一酸化炭素分圧を  $P_3[\text{MPa}]$ 、水素 1 モル当りの分圧を  $P_4[\text{MPa}]$ 、二酸化炭素の

分圧を  $P_5[\text{MPa}]$  とする。ドルトンの法則により、各成分の分圧はモル数に比例するので、反応前後のモル数と反応後の分圧は表 6 に示すとおりになる。

各反応の圧平衡定数は次のように表される。

$$K_{p1} = \frac{P_3 P_4^3}{P_1 P_2} = \frac{\left(\frac{x-y}{1+Sc+2x}P\right) \cdot \left(\frac{3x+y}{1+Sc+2x}P\right)^3}{\left(\frac{1-x}{1+Sc+2x}P\right) \cdot \left(\frac{Sc-x-y}{1+Sc+2x}P\right)} = \frac{(x-y) \cdot (3x+y)^3 \cdot P^2}{(1-x) \cdot (Sc-x-y) \cdot (1+Sc+2x)^2} \quad [\text{MPa}^2] \quad (7.1)$$

$$K_{p2} = \frac{P_5 P_4}{P_3 P_2} = \frac{\left(\frac{y}{1+Sc+2x}P\right) \cdot \left(\frac{3x+y}{1+Sc+2x}P\right)}{\left(\frac{x-y}{1+Sc+2x}P\right) \cdot \left(\frac{Sc-x-y}{1+Sc+2x}P\right)} = \frac{y(3x+y)}{(x-y) \cdot (Sc-x-y)} \quad [\text{MPa}^0] \quad (7.2)$$

一方、圧平衡定数は温度の関数となり、ギブスの自由エネルギーから算出した近似式<sup>(11), (12)</sup>は次のように表される。

$$K_{p1} = (0.1013)^2 \times \exp(-2.271 \times 10^4 / T_{k1} + 8.366 \ln T_{k1} - 4.851 \times 10^{-3} T_{k1} + 4.415 \times 10^{-2} T_{k1}^2 - 27.43) \quad [\text{MPa}^2] \quad (7.3)$$

$$K_{p2} = \exp(5003 / T_{k2} - 0.2592 \ln T_{k2} + 1.569 \times 10^{-3} T_{k2} - 2.643 \times 10^{-7} T_{k2}^2 - 4.243) \quad [\text{MPa}^0] \quad (7.4)$$

ここで

$K_{p1}$  : 水蒸気改質反応 圧平衡定数  $[\text{MPa}^2]$

$T_{k1}$  : 改質反応 温度  $[\text{K}]$

$K_{p2}$  : CO シフト反応 圧平衡定数  $[\text{MPa}^0]$

表 6 改質反応前後のモル数、分圧比較

番号	物質	反応前(mol)	反応後(mol)	分圧(MPa)
1	$\text{CH}_4$	1	$1-x$	$(1-x) \times P/Ni$
2	$\text{H}_2\text{O}$	$Sc$	$Sc-x-y$	$(Sc-x-y) \times P/Ni$
3	$\text{CO}$		$x-y$	$(x-y) \times P/Ni$
4	$\text{H}_2$		$3x+y$	$(3x+y) \times P/Ni$
5	$\text{CO}_2$		$y$	$y \times P/Ni$
6	合計モル数	$1+Sc$	$1+Sc+2x=Ni$	

ここで:  $Sc$ =水蒸気カーボン比,  $x$ =メタン転化量,  $y$ =二酸化炭素生成量



$T_{12}$  : シフト反応 温度 [K]

改質反応とシフト反応の温度を決めると, (7.3), (7.4)式から  $K_{p1}$  [MPa<sup>2</sup>] および  $K_{p2}$  [MPa<sup>0</sup>] の値が決まる。また, 試験圧力を決めると (7.1), (7.2) 式の P が決まる。(7.1), (7.2) 式の  $Sc$  は試験条件で S/C 比を決めれば決まる。(7.1), (7.2) 式で, 未知数は  $x$  および  $y$  の 2 つであり, この 2 つの非線形連立方程式を解けば,  $x$  および  $y$  が求められ, 反応後の各ガス成分のモル%が求められる。

## 7.2 近似値の試算

上記の方法によって, 反応管最下部で生成ガス温度が最高になる部分の温度を改質温度かつシフト温度とし, そのときの平衡状態まで反応が進むと考えて, 改質温度を変えた場合に, 出口ガスの成分がどのように変化するかを筆者らが試算した結果を表 7 と図 17 に示す。圧力は, 実規模単一管反応試験装置の試験条件に合わせて 4.22 MPa とし, S/C 比も同じく試験条件に合わせて 3.5 とした。

表 7 のケース③は改質温度, シフト温度を設計値の 780℃とした場合で, 改質反応の平衡定数  $K_{p1}$  = 1.032 [MPa<sup>2</sup>], シフト反応の平衡定数  $K_{p2}$  = 1.065 [MPa<sup>0</sup>], 製造された水素ガスの割合(モル比)が 36.2% となる。水素製造量推定値は 123.4 Nm<sup>3</sup>/h である。未反応のメタンガスの残量は 7.6%

表 7 改質温度を変えた場合の出口ガス成分計算結果

	項 目	単 位	①	②	③(設計条件)	④
試験条件	スチームカーボン比(S/C)	—	3.5			
	原料ガス圧力	MPa	4.22			
	改質温度	℃	700	755	780	830
	シフト温度	℃	700	755	780	830
出口ガス成分	メタン転化率	%	39.5	51.3	57.1	69.0
	CO <sub>2</sub> 比率	%	73.8	62.7	57.6	47.9
	水素製造量	Nm <sup>3</sup> /h	89.3	112.4	123.4	145.2
	CH <sub>4</sub>	%	11.4	8.8	7.6	5.3
	H <sub>2</sub> O	%	53.2	48.3	46.1	42.2
	CO	%	2.0	3.5	4.3	6.1
	CO <sub>2</sub>	%	5.5	5.8	5.8	5.6
	H <sub>2</sub>	%	27.9	33.6	36.2	40.8

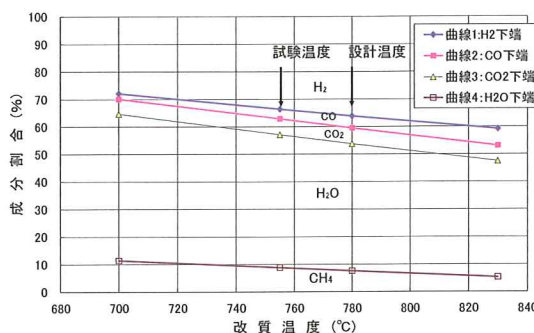


図 17 改質温度による出口ガス成分割合への影響となる。温度が低くなれば水素ガスの割合が減少し, メタンガスの残量が增大する。温度が高くなれば逆になる。

## 7.3 実測値との比較

実規模単一反応管試験装置の定格条件時における水素製造量は, HTTR 水素製造システム実機 (4,200Nm<sup>3</sup>/h) の約 1/38 で, 水素製造量設計値は 110Nm<sup>3</sup>/h である。本試験装置がこの設計値を満足する水素製造性能を有していることを本試験に先立つ機能試験で確認した。

### 7.3.1 機能試験結果

機能試験は 2002 年 1 月 31 日に 24 時間連続で行った。この時の水蒸気改質器入口における原料ガス, ヘリウムガスの温度, 圧力はほぼ安定していた。

また、流量の平均値は原料ガス流量12.0 g/s、水蒸気流量46.6 g/s、ヘリウムガス流量91.0 g/sであった。水素製造量の平均値は120.2 Nm<sup>3</sup>/hで、常に安定した値を示した。また、生成ガス冷却器出口で未反応の水蒸気を除去した生成ガスのガスクロマトグラフ分析結果の平均値は、水素66.3%、一酸化炭素6.9%、二酸化炭素11.5%およびメタン15.2%であった。メタン転化率は54.8%、シフ

ト反応における一酸化炭素の反応効率であるCO転化率(CO→CO<sub>2</sub>)は62.5%であった。水素製造量はほぼ予想された値を確保することができた<sup>13)</sup>。水素製造量の平均値は120.2 Nm<sup>3</sup>/hは設計値に比べると10 Nm<sup>3</sup>/hほど上回る結果であった。

### 7.3.2 本試験結果

2002年11月28日の本試験時の反応管最下部の測

表8 改質温度、シフト温度から計算した成分比と試験実績値の比較

反応後 製品ガス量	ケース		1	2	3
	改質温度 算出法		780℃ 計算	755℃ 計算	755℃ 試験実績
スチームカーボン比	S/C	—	3.5		
原料ガス圧力	P	MPa	4.22		
改質温度	Tref	℃	780	755	755
シフト温度	Tshift	℃	780	755	755
出口ガス成分	CH <sub>4</sub>	%	7.6	8.8	7.8
	H <sub>2</sub> O	%	46.1	48.3	46.6
	CO	%	4.3	3.5	3.6
	CO <sub>2</sub>	%	5.8	5.8	6.2
	H <sub>2</sub>	%	36.2	33.6	35.7
主要物性	メタン転化率	%	57.1	51.3	55.5
	CO <sub>2</sub> 比率	%	57.6	62.7	63.0
	水素製造量	Nm <sup>3</sup> /h	123.4	112.4	122.7

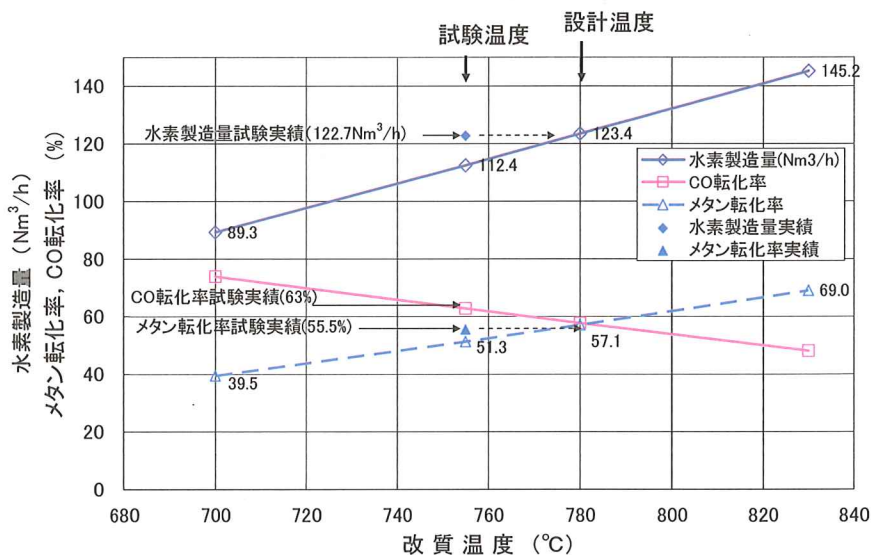


図18 改質温度の水素製造量，メタン転化率，CO 転化率への影響

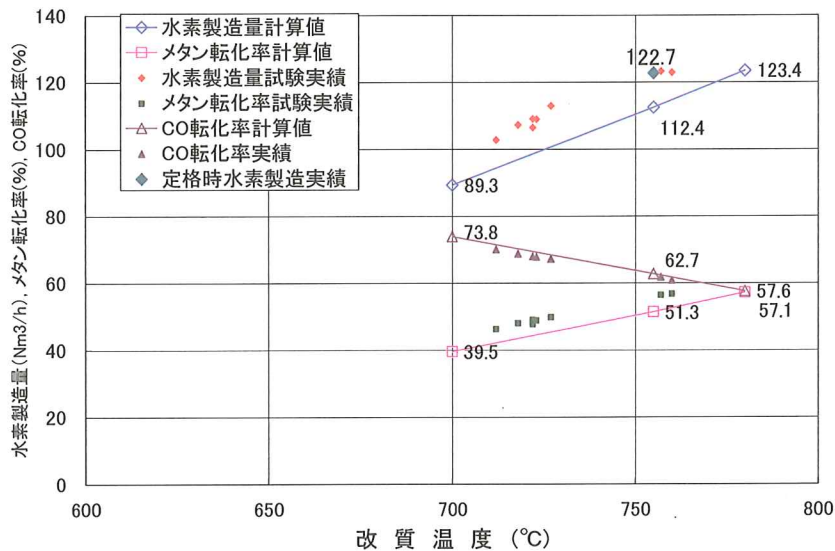


図19 改質温度と水素製造量試験結果

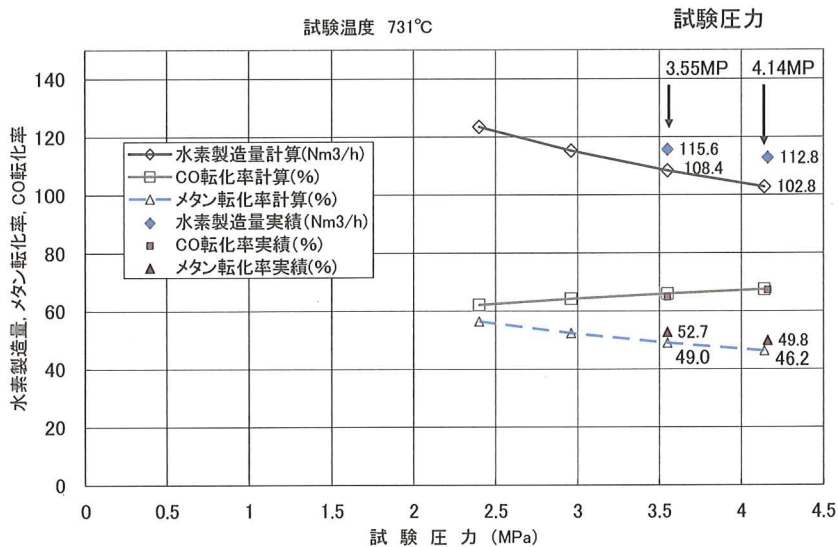


図20 試験圧力を3.55MPaとした場合の水素製造性能

定点⑤の温度を最高反応温度として評価することとしたが、その温度は計画値の780℃より低い755℃であった。755℃では、水蒸気改質の平衡定数  $K_{p1}=0.551 \text{ [MPa}^2\text{]}$ 、シフト反応の平衡定数  $K_{p2}=1.172 \text{ [MPa}^0\text{]}$  となり、水素ガスモル％は780℃の時より減少して、計算上は表7の②に示すように33.6%になるのに対し、実績では35.7%であった。また、水素ガス製造量は755℃での計画値112.4

$\text{Nm}^3/\text{h}$  に対して実測は約1.09倍の122.7 $\text{Nm}^3/\text{h}$ であった。

表8と図18に水素ガス製造量、メタン転化率、CO転化率の計算値と実測値を示す。CO転化率は755℃における計算値とほぼ一致したが、メタン転化率は計算値51.3%を上回り55.5%に達した。

図19に原料ガスの最高到達温度の755℃という条件より、改質温度(=シフト温度)を高くあるい



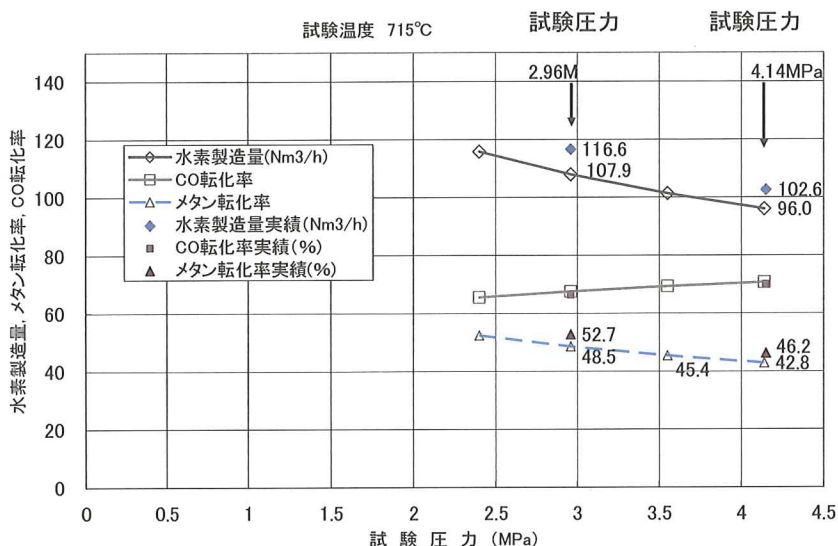


図21 試験圧力を2.96MPaとした場合の水素製造性

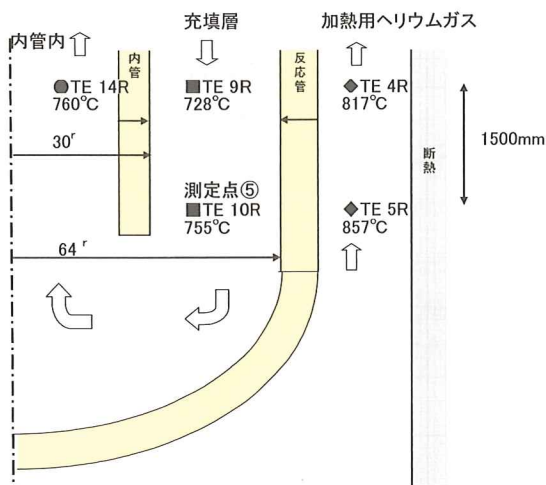


図22 反応管最下部(セクションⅣ)温度測定点

は低く設定した場合の試験実績を示す。

CO 転化率は計算値に比べ実測値は若干低目になっている。水素ガス製造量は総じて計画値に対して実測値は約1.07倍～1.09倍であった。メタン転化率は計算値に対し実測値は約1.08倍であった。

これらの改質反応とシフト反応では、改質反応が主体に働くので、吸熱反応に対するルシャトリエの原理に従い、計算値および実測値は、高温になるほど平衡が順方向に移り、水素製造量が増加

していることが確認できた。

原料ガスの反応圧力を定格圧力4.14MPaより低く設定した場合の試験結果として図20に圧力3.55MPaの場合、図21に圧力2.96MPaに設定した場合の試験結果を示す。

CO 転化率は計算値に比べ実測値は若干低めになっている。水素ガス製造量は計画値に対して実測値は約1.07倍～1.08倍であった。メタン転化率は計算値に対して実測値は約1.08倍であった。

また、反応圧力に対するルシャトリエの原理に従い、計算値および実測値は、低圧になるほど平衡が順方向に移り、水素製造量が増加している傾向が確認できた。

#### 7.4 実測値が計算値を上回った理由の考察

改質温度とシフト温度が違っている可能性すなわち、製品ガスが内管を上昇中にシフト反応が進んだ可能性については、反応管と内管に挟まれた充填層部には、直径5mmの円柱状アルミナ担体ニッケル担持触媒が充填されているのに対し、内管の内部には触媒が充填されていないため、水蒸気改質反応やシフト反応は進まないと考えるのが妥当であると考えられる。

次に、反応ガスの最高温度の測定点⑤(TE10R)

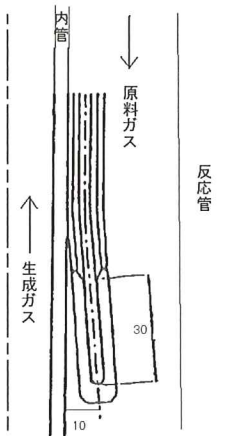


図23 触媒層内の原料ガスの測定用熱電対の取付方法

が反応管内の最高温度を示すか否かについて検討する。図22は2002年11月28日の試験におけるセクションⅣ原料ガスの温度測定点④(TE9R)と測定点⑤(TE10R)の温度を同じ水平レベルにあるヘリウムガスの温度、内管内生成ガスの温度とともに示した図である。

原料ガスの温度計測点である測定点⑤(TE10R)と同じ水平レベルにあるヘリウムガス温度は測定点(TE5R)で857℃であった。同じ水平レベルの内管内の生成ガス温度は測定していないが、内管内を1.5m移動した測定点(TE14R)では760℃を測定している。充填層内の最高温度と思われた755℃よりも下流で、内管を1.5m上昇して若干温度が下った位置での温度の方が高い値を示している。この事実から、原料ガス温度の測定点⑤(TE10R)は反応管内の最高温度を示すのではなく、外側の反応管内壁に近い部分の方がより高い温度になっておりそれらとの混合により、平均温度が760℃あるいはそれより高い温度になったと考えられる。

原料ガスの温度測定の熱電対は図23に示すように内管に沿って導線を這わせており、測定点部分で約10mm充填層に突っ込んだ形となっているので充填層内では半径の小さな比較的低温の部分を計測していると考えられる。

内管内の生成ガスに比べて反応管外のヘリウムガスが約100℃高くなっているため、充填層内で

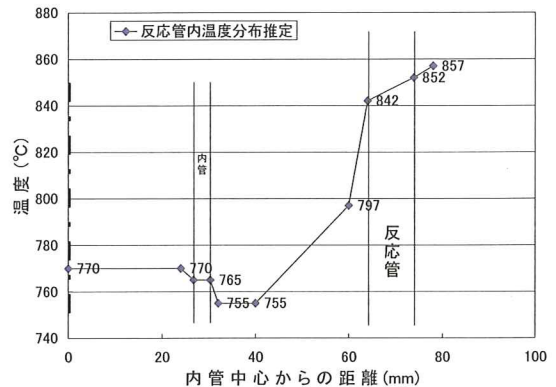


図24 反応管内温度分布推定

は外径側で高く内径側で低い温度分布となる。ヘリウムガスから反応管外壁までの熱伝達率、反応管の熱伝導率、反応管と原料ガス間の熱伝達率、流動時の充填層有効熱伝導率からそれぞれの場所での熱抵抗を求め、充填層内の温度分布を推定した結果を図24に示す。充填層内では最高温度は、800℃近く、平均温度では、755℃より約15℃高い770℃程度になっていると考えられ、そのために改質温度を770℃とした平衡計算結果に近い水素製造量が確保されたものと考えられる。

## 7.5 今後の検討方針

以上述べたように、充填層内の原料ガス温度の測定点⑤(TE10R)の温度を、そのまま改質温度として評価するのは、水素製造量を過少結果する可能性があることがわかった。2002年11月28日の定格試験条件で反応管最下部での原料ガス混合平均温度は、測定点⑤の温度よりも約15℃高くなったと推定して計算した結果が実測値と良い近似となった。また同様に、測定点⑤の温度が712~731℃の試験番号C-3からC-11に関しては、半径方向の温度勾配が定格温度条件に比べて急になり、半径方向平均温度は測定点⑤の温度よりも約20℃高くなったと推定できる。

これを参考に実規模単一反応管試験装置の測定点⑤の温度が755~761℃(仮に高温域と呼ぶ)である試験条件では、混合後平均温度を測定点⑤+15℃とし、測定点⑤の温度が712~731℃(仮に低

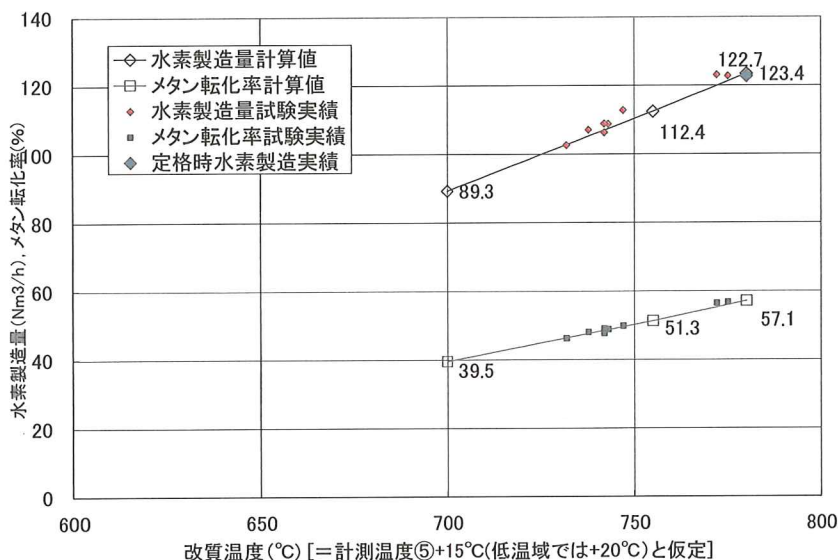


図25 改質温度を計測温度+15℃(低温域では+20℃)と仮定した時の水素製造量試験結果

温域と呼ぶ)の試験では混合後平均温度を測定点⑤+20℃とし、反応管最下部での最高到達温度を改質温度として計算した結果と実績値の比較を図25に示す。ほぼすべての試験温度条件で、水素製造量とメタン転化率の計画値と実測値が良く一致した。今後計画を行う水素製造システムの水蒸気改質器の計画に際しては、この知見も生かした検討をしたい。また反応ガスの最高温度の測定点に関しては、反応管内壁に近い部分の測定あるいは反応管の先端で反転直後の混合ガス温度を測定することが望ましいと考えられる。

## 8. 反応管の軸方向にみた化学反応進行状況解析結果

図26に水素製造試験時に計測された、反応管での軸方向の温度変化の進捗率(入口を0%, 出口を100%としてその間の温度変化割合を%表示したものと、反応進捗率(各セクションで原料ガスの受熱量から温度変化によるエンタルピー増加量を差し引き反応に使われた熱量を算出し各セクションの終点で反応の進捗率を出したものを)を対比して示す。セクションⅠの終点である測定点②

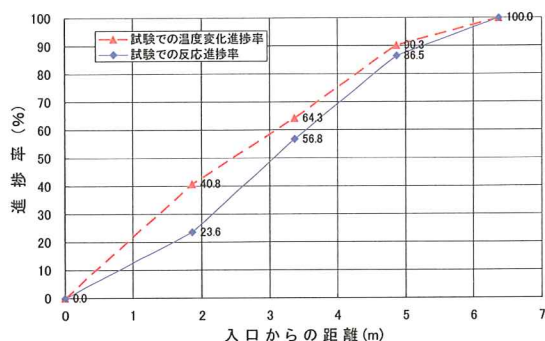


図26 試験における反応管軸方向に見た温度変化進捗率と化学反応進捗率

(TE7R)では反応進捗率は23.6%であるのに対し、温度変化進捗率は40.8%と、セクションⅠにおいては、原料ガスの受熱量が、化学反応よりも主として温度上昇に使われたことが判る。

図27に横軸を入口からの距離とし、その温度における平衡に達した場合の化学反応熱量の熱交換器全体での化学反応熱量に対する割合と、実際の化学反応に使用された熱量を熱交換器全体での化学反応熱量に対する割合とを対比して示す。反応管入口の測定点①ではそこまで、化学反応は行われていないので、実際の化学反応進捗率は0%, セクションⅠの終点である測定点②では、時間を



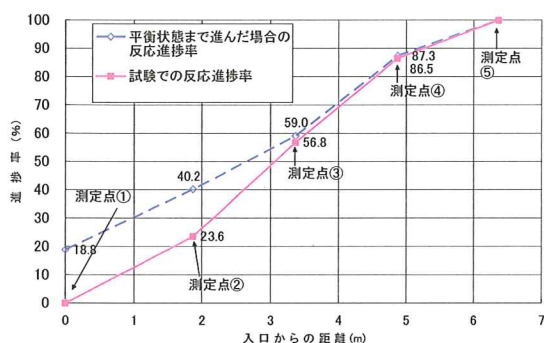


図27 計測点の温度別の平衡まで進んだ場合の水素製造量と伝熱量から計算した水素製造量の比較

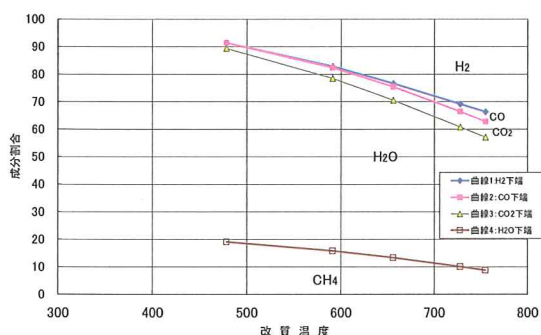


図28 温度別の生成ガス成分割合

充分長くとり反応が100%進み平衡状態になった場合の化学反応進捗率が40.2%であるのに対し、実際は23.6%と約59%しか進捗していないことが判明した。軸方向に沿って原料ガスが下降し高温になるにつれ、両者は近づき、セクションⅡの終点である測定点③では反応進捗率は96% (56.8/59.0)、測定点④では反応進捗率は99% (86.5/87.3)、反応管先端のセクションⅣの終点である測定点⑤では反応進捗率は100%となり、化学反応が平衡点まで達していることがわかった。

図28は、横軸を反応管内の反応温度とし、その温度における平衡に達した場合の各気体成分の割合を示した図である。定格条件におけるセクションⅠ出口の測定点②の温度は591℃と測定されているが、この図をみると600℃以下であれば、そこでの成分中に一酸化炭素はほとんど存在せず、ほとんどが二酸化炭素の状態であることがわかる。セクションⅠにおいては、改質反応で生じた一酸

化炭素のほぼ100%がシフト反応により二酸化炭素まで変化するため、シフト反応の発熱により温度上昇の割合が高かったと考えられる。先に温度分布が鼓型になった原因推定をしたが、CO 転化率 ( $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  モル比率) が高いために低温域では発熱反応が進んだこともセクションⅠで温度上昇が高くなった原因と考えられる。

## 9. 結 論

水蒸気改質器の設計および解析のために、性能評価を実施した。実規模単一反応管試験装置の水蒸気改質器の熱貫流率実測値を仮に出したところ、計算値の60～80%の値であった。その原因は伝熱部における実際の両流体の温度差の分布は反応管入口と出口の温度差よりも中間点で小さくなる鼓型になり、伝熱部の始点と終点における温度差から出した対数平均温度差の約76% (実規模試験装置定格時の一例) に減っているためである。それを補正するため加重平均温度差を使用して、計算した熱貫流率実測値は、計算値に較べ1.02～1.14倍の高い値を示した。その他にも、設計に使用する実験式の確証が得られたので、HTTR 水素製造システムの水蒸気改質器の仕様のうち伝熱管長に関しては適正な余裕率の採用が必要であると考えられる。また試験において鼓型の温度分布になった原因につき、セクションごとの受熱量、化学反応量、600℃以下の低温における一酸化炭素と二酸化炭素の成分比などから、解析を行った。

また改質反応平衡計算プログラムを使って、水蒸気改質器の水素製造性能を推定しそれを、試験結果と対比した。反応管内原料ガスの最高温度を示すと考えられていた測定点⑤の温度を使用して化学平衡計算をした結果に比べ、実際の試験結果は、水素製造量が1.07～1.09倍であることがわかった。この原因として、測定点⑤は反応管内の最高温度を示すのではなく、半径方向に温度勾配があり、外側の反応管内壁に近い部分の方が高い温度になっており、改質温度としてはその平均温度を採用することにより水素製造量を合理的に説

明でることがわかった。

## 謝 辞

本稿をまとめるにあたり，日本原子力研究開発機構で開発研究の指導をいただいた稲垣嘉之氏，西原哲夫氏，林光二氏，大橋弘史氏をはじめとする高温機器開発試験室の諸氏に感謝します。共同でまとめた HTTR 水素製造システムのモックアッププラントである「実規模単一反応管試験装置」の技術報告書のデータの一部を本稿に引用させていただきました。また，水蒸気改質器反応触媒の反応特性に関しては，大橋弘史氏の技術報告書および助言を参考にさせていただきました。ここに記して，深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 清水明，藤川卓爾，川添強：高温ガス炉 (HTGR) の実用化を目指して，長崎総合科学大学紀要，Vol.47，No. 2，(2007-3)，pp.93-109.
- 2) 清水明，藤川卓爾，森英夫：高温ガス炉水素製造システムの高温熱交換器設計について，長崎総合科学大学紀要，Vol.48，No. 1，(2007-9)，pp.1-24.
- 3) 清水明，藤川卓爾：水素エネルギー社会に向けて，長崎総合科学大学紀要，Vol.47，No. 1，(2006-9)，pp.1-16.
- 4) 宮本喜晟，小川益郎，稲垣嘉之，大橋弘史他：水素エネルギー研究の現状と高温ガス炉水素製造システムの将来展望，JAERI-Review 2001-006，(2001-1)，p.46.
- 5) 西原哲夫，清水明，谷平正典，内田正治：HTTR に接続する水素製造システムの系統及び機器設計 (受託研究)，JAERI-Tech 2002-101，(2003-1)，p.46.
- 6) Knudsen, K., Katz, D.: Heat Transfer and Pressure Drop in Annuli, Measurements on Plain and Transverse Fin Tubes Using Water, *Cem.Eng. Progress*, 46, (1950), p.490.
- 7) 日本機械学会：伝熱工学資料改訂第2版，(1966)，p.175.
- 8) 尾花英朗：熱交換器設計ハンドブック (増訂版)，(1974)，pp.674-676.
- 9) 清水明，大橋弘史，稲垣嘉之他：HTTR 水素製造システム実規模単一反応管試験装置の熱交換器の伝熱性能評価結果 (受託研究)，JAERI-Tech 2005-031，(2005-6)，p.174.
- 10) IAEA-TECDOC-1085: Hydrogen as an energy carrier and its production by nuclear power, International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), (2003)
- 11) 大橋弘史，榊明裕，稲垣嘉之：天然ガスの二酸化炭素改質反応に関する研究，JAERI-Research 2000-058，(2001-1)
- 12) 大橋弘史，稲垣嘉之：水蒸気改質反応用触媒の反応特性 (受託研究)，JAERI-Tech 2003-046，(2003-2)，p.47.
- 13) 稲垣嘉之，林光二，大橋弘史，清水明他：HTTR 水素製造システム実規模単一反応管試験装置の機能試験結果報告 (受託研究)，JAERI-Tech 2003-034，(2003-5)，p.129.